

MANUFACTURE OF DEUTERIZED ORGANIC COMPOUND

Patent number: JP63198638

Also published as:

Publication date: 1988-08-17

EP0276675 (A)

Inventor: BEETERU UEEGENERU

EP0276675 (A)

Applicant: HOECHST AG

DE3701302 (A)

Classification:

- international: B01J23/44; B01J23/74; C07B59/00; C07C5/00; C07C13/39; C07C15/46; C07C29/00; C07C31/38; C07C37/00; C07C39/04; C07C57/04; C07C69/54; C07C121/48

- european:

Application number: JP19880006732 19880114

[Report a data error](#)

Priority number(s): DE19873701302 19870117

Abstract not available for JP63198638

Abstract of corresponding document: EP0276675

The process for the preparation of deuterated acrylic acid or methacrylic acid by direct exchange of hydrogen by deuterium from D₂O in the presence of a catalyst, which is hitherto known, is time-consuming and requires a large excess of D₂O. Deuterated compounds are obtained in good yield with small amounts of D₂O in a very short reaction time by using hydrogenation or (de)hydrating catalysts based on palladium, nickel and copper and high reaction temperature. The novel process can also be used for readily-polymerisable monomers without it being necessary for a polymerisation inhibitor to be present.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

D2

F-1562

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-198638

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)8月17日
 C 07 B 69/00 7457-4H
 B 01 J 23/44 Z-7918-4G
 23/74 Z-7918-4G※

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 重水素化した有機化合物の製造方法
 ⑯ 特 願 昭63-6732
 ⑰ 出 願 昭63(1988)1月14日
 ⑱ 优先権主張 ⑲ 1987年1月17日⑳ 西ドイツ(DE)⑳P3701302.5
 ⑲ 発明者 ベーテル・ウニーゲネ ドイツ連邦共和国、ケーニツヒシュタイン/タウヌス、アル
 ⑳ 出願人 ヘキスト・アクチエン ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・マイン(番地
 ゲゼルシャフト なし)
 ㉑ 代理人 弁理士 江崎 光好 外1名
 最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称 重水素化した有機化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1) 水素を触媒の存在下に液相または気相中で重水素に変えることによって重水素化した有機化合物を製造するに当たって、この変換を 150~850 °C の温度のもとで、水素化または(脱)水和化反応で触媒作用をする能力のある金属を基礎とする金属触媒または金属担持触媒の存在下に0.0によって実施することを特徴とする、上記方法。
- 2) 変換を気相中で 200~800 °C で実施する請求項 1に記載の方法。
- 3) 変換をパラジウム、ニッケル、銅または銅/クロム-酸化物を基礎とする担持触媒の存在下に実施する請求項 1に記載の方法。
- 4) アクリル酸、メタクリル酸、そのエステル、ビシクロヘプテン、ビシクロヘプタジエン、フェノール、ステレンおよびそれらの誘導体並び

に重水素化アルコール類を重水素化する請求項 1に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、不飽和有機化合物において水素を重水素に重水素化物によって接触的に変換する方法並びにこの方法によって製造される特定の化合物に関する。

白金族の元素の接触的反応のものとメタクリレートまたはメチルメタクリレートにおいて水素を重水素化物からの重水素に直接的に変換することができることは公知である(ヨーロッパ特許第186,108 号明細書参照)。この変換は好ましくは50~150 °C の温度のもとで液相中で15~60時間の間に重合抑制剤の投加下に行い、そしてメチルメタクリレートの場合に24倍モル量過剰の重水素化物の場合に58% の重水素化度が得られる。

本発明の課題は迅速でありそしてそれ故に經濟的である重水素化方法を見出すことである。かかる方法はできるだけ安価な触媒を用いて実

特開昭63-198638 (2)

施することができるべきである。

本発明者はこの課題が、重水素化を液相または気相中で150℃より高い温度のもとで、金属、合金、または担持触媒の存在下に実施した場合に解決できることを見出した。

従って本発明は、水素を触媒の存在下に液相または気相中で重水素に変えることによって重水素化した有機化合物を製造するに当たって、この变换を150～350℃の温度のもとで、水素化または(脱)水和化反応で触媒作用をする能力のある金属を基盤とする金属触媒または金属担持触媒の存在下に0.0によって実施することを特徴とする、上記方法に関する。

更に本発明はこの方法によって製造される重水素化化合物に関する。

本発明の方法は、重水素化するべき化合物を重水素酸化物と一緒に触媒と接触させるようにして実施する。これは液相または気相、特に気相中で行う。反応成分は反応容器中に乗めるかまたは加熱された管に案内する。その際触媒を

源であり且つ容易に入手できる0.0を用いる。

本発明の方法は簡単に且つ迅速に実施することができる。容易に重合できる化合物、例えばステレン、アクリル-およびメタクリル酸およびそれらのエステル、または高い反応温度のもとで重合しないしましてエスチルの場合には——加水分解しないビニルアセテートの如に用いることができる。従って重合抑制剤の存在は必要ない。重水素化された化合物が高收率で得られる。

反応条件のもとでの触媒によるいすれの反応の場合にも重水素化するべき化合物および水中の全ての水素原子および重水素原子の合計について、これらの原子がはく均一に分散するので、一方においては重水素化された化合物が、もう一方においては重水素の減少した水が得られる。重水素の減少した水と新鮮な未重水素化有機化合物との多段回の振り返し反応によって重水の含有量が消費される。

逆に、弱い重水素化度の有機化合物を更に高

反応バッチ中に分散させてもよいまたは固体状態の相として反応容器または反応管中に配置してもよい。反応温度は150～350℃、殊に200～300℃である。

本発明で用いる触媒は金属触媒、合金触媒または、金属が担持されている担持触媒である。適する金属は、(脱)水和化反応または重水素化反応で接触的作用をすることできる金属、例えばパラジウム、ニッケル、銅または亜クロム酸銅でありそして担体はSiO₂、カーボンブラック、活性炭および珪酸塩である。合金としては例えば真鍮が適している。

担持触媒は例えば金属塩の溶液に担体を浸漬させ、固体に乾燥しそして担体に担持された金属塩を金属に還元することによって製造できる。重水素化の目的のこの種の担持触媒は市販されており、購入することができる。

反応温度での滞留時間は5～120秒、殊に10～20秒である。

重水素化剤としては、価格的に有利な重水素

いも含有量の0.0にて更に重水素化することもできる。

このようにして、90%以上の重水素を0.0から有機化合物に移動させることが可能である。

(メタ)アクリル酸、そのエステル及びビシクロ-2.2.1-ヘプテン-2、ビシクロ-2.2.1-ヘプタジエン-2.5、フェノール、ステレンおよびそれらの誘導体および重水素化アルコール、例えばヘキサフルオロイソプロパノールを用いるのが有利である。

重水素化したアクリル酸およびメタクリル酸及びそれらと完全にまたは部分的に重水素化されたアルコール類とのエステルは、透明な材料、特に光ファイバーに加工できる非晶質ポリマーの如のモノマーとして非常に必要である。

本発明を以下の実験例によって更に詳細に説明する。

実験例 1～15

全ての実験を以下のように実施した：

電気的に加熱できる長さ30cmで直径1cmのガ

特開昭63-198638 (3)

ラス型管に触媒を25ccの長さに渡って充填し、
0.0に溶解したまたは懸濁させた物質をこの管
に置内し、その後に冷却トラップに置める。

同じ体積の重水素化用化合物および0.0を例
えばメチル-メタクリレート(-MMA)の場合には、
5.85倍モル量過剰の0.0を、ノルボルナジエン
(-NBD)の場合には5.67倍モル量過剰にそしてメ
タクリル酸(-MA)の場合には4.7倍モル量過剰
に用いる。滞留時間は全ての実験において20秒
である。

MAおよびフェノールはジメチルエーテルで抽出
することによって反応溶液から分離する。重
水素化度は全ての場合に、相応する未重水素化
化合物と比較することによる質量分折によって
測定し、C-13含有量について補正する。

要から、特にPd/CおよびNi/SiO₂が良好な重
水素化度を示すことが判る。

重水素化度はそれぞれの化合物における重水
素に変換される水素原子の百分率である。理論
的重水素化度は0.0のモル比に相応する最大限
に可能な重水素含有量を示している。

実施例 番号	原 料	触 媒	温 度 (°C)	收 率 (%)	0.0 / 原料 モル比	測定値	重水素化度 理論値
1	MMA	55%Ni/SiO ₂	200	70	5.8	40	59
2	〃	12%Ni/SiO ₂	250	75	〃	41	〃
3	〃	30%Cu/ 固体	250	75	〃	18	〃
4	メチルメタ クリレート	12%Ni/SiO ₂	250	82	4.7	27	61
5	〃	5%Pd/C	350	50	〃	58	〃
6	〃	5%Pd/アスペクト	250	88	〃	30	〃
7	ステレン	12%Ni/SiO ₂	250	85	8.3	12	61
8	〃	30%Cu/ 固体	250	100	〃	9	〃
9	フェノール	12%Pd/モレント	300	100	4.8	39	60
10	ノルボルナ ジエン ¹⁾	12%Ni/SiO ₂	250	90	5.6	35	58
11	〃	32%Cu;30%Cr	250	90	〃	18	〃
12	シアノノルボ ルナジエン	5%Pd/C	350	50	8.9	36	60
13	(CP ₃) ₂ CH-OR	〃	250	90	5.8	5	85
14	アクリル酸	〃	250	80	3.7	37	65
15	〃	〃	350	70	〃	63	〃

1) ビシクロ-2,2,1-ヘプタジエン-2,5 2) アスペクト、3) モレキュラーシープ

特開昭63-198638 (4)

第1頁の続き

④Int.Cl. ¹	識別記号	府内整理番号
// C 07 C 5/00		6692-4H
13/39		6692-4H
15/46		6692-4H
29/00		7457-4H
31/38		7457-4H
37/00		7457-4H
39/04		7457-4H
57/04		6692-4H
69/54	Z-6917-4H	
121/48		D-7327-4H

手書き補正書

5. 補正の対象

(1) 明細書の全文

昭和63年 3月11日

6. 補正の内容

特許庁長官 小川邦夫

(1) 明細書全文を別紙の通り補正致します
(発明の名称は変更なし)

1. 事件の表示

昭和63年特許願第6732号

2. 発明の名称

「重水素化した有機化合物の製造方法」

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名称 ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門二丁目8番1号

(虎の門電気ビル)

〔電話03(502)1476(代表)〕

氏名 弁理士(4013)江崎光好

63.3.11

明細書

1. 発明の名称 重水素化した有機化合物の製造方法
2. 特許請求の範囲
 - 1) 水素を触媒の存在下に液相または気相中で重水素に交換することによって重水素化した有機化合物を製造するに当たって、この交換を 150~350 °C の温度のもとで、水素化または(脱)水和化反応で触媒作用をする能力のある金属を基礎とする金属触媒または金属担持触媒の存在下に 0.0% によって実施することを特徴とする、上記方法。
 - 2) 交換を気相中で 200~300 °C で実施する請求項 1に記載の方法。
 - 3) 交換をパラジウム、ニッケル、銅または銅/クロム-酸化物を基礎とする担持触媒の存在下に実施する請求項 1に記載の方法。
 - 4) アクリル酸、メタクリル酸、それらのエステル、ビシクロヘプテン、ビシクロヘプタジエン、フェノール、ステレンおよびそれらの誘導体並

濟的である重水素化方法を見出すことである。かかる方法はできるだけ安価な触媒を用いて実施することができるべきである。

本発明者はこの課題が、重水素化を液相または気相中で 150 °C より高い温度のもとで、金属、合金、または担持触媒の存在下に実施した場合に解決できることを見出した。

従って本発明は、水素を触媒の存在下に液相または気相中で重水素に交換することによって重水素化した有機化合物を製造するに当たって、この交換を 150~350 °C の温度のもとで、水素化または(脱)水和化反応で触媒作用をする能力のある金属を基礎とする金属触媒または金属担持触媒の存在下に 0.0% によって実施することを特徴とする、上記方法に関する。

更に本発明はこの方法によって製造される重水素化化合物に関する。

本発明の方法は、重水素化すべき化合物を重水素化物と一緒に触媒と接触させるようにして実施する。これは液相または気相、殊に気

特開昭63-198638 (5)

びに希素化アルコール類を重水素化する請求項 1に記載の方法。

5) ビシクロヘプテン-0。

6) ビシクロヘプタジエン-0。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、不飽和有機化合物において水素を重水素に重水素化物によって接触的に交換する方法並びにこの方法によって製造される特定の化合物に関する。

白金族の元素の接触的反応のものとメタクリレートまたはメチルメタクリレートにおいて水素を重水素化物からの重水素に直接的に交換することができることは公知である(ヨーロッパ特許第106,106 号明細書参照)。この成績は好ましくは 50~150 °C の温度のもとで液相中で 16~52 時間の間に成膜抑制剤の添加下に行い、そしてメチルメタクリレートの場合に 24 倍モル過剰の重水素化物の場合に 58% の重水素化度が得られる。

本発明の課題は迅速でありそしてそれ故に経

相中で行う。反応成分は反応容器中に保めるかまたは加熱された管に密内する。その触媒を反応バッテー中に分散させてもよいしまたは固体状態の相として反応容器または反応管中に配置してもよい。反応温度は 150~350 °C、殊に 200~300 °C である。

本発明で用いる触媒は金属触媒、合金触媒または、金属が担体に担持されている担持触媒である。過する金属は、(脱)水和化反応または水素化反応で触媒作用をすることできる金属、例えばパラジウム、ニッケル、銅または亜クロム酸銅でありそして担体は SiO₂、カーボンブラック、活性炭および珪酸塩である。合金としては例えば金銀が選択している。

担持触媒は例えば金属塩の溶液に担体を浸漬させ、固体に乾燥しそして担体に担持された金属塩を金属に還元することによって製造できる。水素化の目的のこの種の担持触媒は市販されており、購入することができる。

反応温度での滞留時間は 5~120 秒、殊に 10

特開昭63-198638 (6)

~20秒である。

重水素化剤としては、価格的に有利な重水素源であり且つ容易に入手できるD₂Oを用いる。

本発明の方法は簡単に且つ迅速に実施することができる。容易に重合できる化合物、例えばステレン、アクリル-およびメタクリル酸およびそれらのエステル、または高い反応温度のもので重合しないしまだエステルの場合には—加水分解しないビニルアセテートの例に用いることができる。従って成合抑制剤の存在は必要ない。重水素化された化合物が高収率で得られる。

反応条件のもとでの触媒によるいずれの反応の場合にも重水素化するべき化合物および水中の全ての水素原子および重水素原子の合計について、これらの原子がほど均一に分散するので、一方においては重水素化された化合物が、もう一方においては重水素の減少した水が得られる。重水素の減少した水と新鮮な未重水素化有機化合物との多段回の繰り返し反応によって重水の

含有重水素が消費され得る。

逆に、弱い重水素化度の有機化合物を更に高いD₂Oにて更に重水素化することもできる。

このようにして、90%以上重水素をD₂Oから有機化合物に移動させることが可能である。

(メク) アクリル酸、そのエステル並びにビシクロ-2.2.1-ヘプテン-2、ビシクロ-2.2.1-ヘプタジエン-2.5、フェノール、ステレンおよびそれらの誘導体および重水素化アルコール、例えばヘキサフルオロイソプロパノールを用いるのが有利である。

重水素化したアクリル酸およびメタクリル酸並びにそれらと完全にまたは部分的に重水素化されたアルコール類とのエステルは、透明な材料、特に光ファイバーに加工できる非晶質ポリマーの例のモノマーとして非常に重要である。

本発明を以下の実施例によって更に詳細に説明する。

実施例1~15

素に変換される水素原子の百分率である。理論的重水素化度はD₂Oのモル比に相応する最大限に可能な重水素含有量を示している。

全ての実験を以下のように実施した：

電気的に加熱できる長さ30cmで直徑1cmのガラス製管に地膜を25cmの長さに渡って充填し、D₂Oに溶解したまたは懸濁させた物質をこの管に充填し、その後に冷却トラップに置める。

同じ体積の重水素化用化合物およびD₂Oを例えればメチル-メタクリレート(-MMA)の場合には、5.85倍モル量過剰のD₂Oを、ノルボルナグエン(-BN)の場合には5.67倍モル量過剰にそしてメタクリル酸(-MA)の場合には4.7倍モル量過剰に用いる。滞留時間は全ての実験において20秒である。

MAおよびフェノールはジメチルエーテルで抽出することによって反応溶液から分離する。重水素化度は全ての場合に、相応する未重水素化化合物と比較することによる質量分析によって測定し、C-13含有量について補正する。

表から、特にPd/CおよびNi/SiO₂が良好な換気度を示すことが判る。

重水素化度はそれぞれの化合物における重水

特開昭63-198638(7)

実験例 番号	原 料	触媒	温 度 (°C)	收率 (%)	D ₂ O / 原料 モル比	測定値	重水素化率 吸収値
1	MAA	55%Ni/SiO ₂	200	70	5.8	40	59
2	"	12%Ni/SiO ₂	250	75		41	
3	"	30%Cu/ インジ	250	75		13	
4	メチルメタ クリレート	12%Ni/SiO ₂	250	82	4.7	27	61
5	"	5%Pd/C	350	50		58	
6	"	5%Pd/アスペクト	250	88		30	
7	ステレン	12%Ni/SiO ₂	250	85	6.9	12	61
8	"	30%Co/ インジ	250	100		9	
9	フェノール	15%Pd/モレ	300	100	4.8	39	60
10	ノルボルナ ジエン	12%Ni/SiO ₂	250	90	5.6	35	58
11	"	32%Cu:30%Cr	250	90		18	
12	シアノノルボ ルナジエン	5%Pd/C	250	50	6.9	38	60
13	(CP ₂) ₂ CR-OB	"	250	90	5.8	5	86
14	アクリル酸	"	250	80	3.7	37	65
15	"	"	350	70		63	

1) ピシクロ-2,2,1-ヘアタジエン-2,5 、 2) アスペクト、 3) モレキュラーシープ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.